

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—27694

⑫Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 ⑭国内整理番号 ⑮公開 昭和53年(1978)3月15日
C 08 G 18/14 // 26(5) G 12 7133—45 発明の数 1
C 08 G 18/54 26(5) G 111 7160—45 審査請求 未請求
(全 7 頁)

⑯ポリウレタンフォーム

⑰特 願 昭52—98294

⑱出 願 昭49(1974)8月7日

優先権主張 ⑲1973年8月9日 ⑳アメリカ国
⑳387030

㉑1974年4月5日 ㉒アメリカ国
㉒458183

特 願 昭49—89933の分割

㉓発 明 者 ウィリアム・ジョセフ・ターヘイ・ジュニア
アメリカ合衆国デラウェア州19
803ウィルミントン・グレイリ
ンクレスト 3カインウイドロ

ード2016

㉔発 明 者 ハリー・ウォルター・ウォルフ
エ・ジュニア
アメリカ合衆国デラウェア州19
711ニューアーク・クリステイ
ンマナー・ジョージアンサーク
ル36

㉕出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ
モアス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

㉖代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 【発明の名称】

ポリウレタンフォーム

2. 【特許請求の範囲】

イソシアネート末端ポリアミンをポリエーテル
又はポリエステルポリオールと発泡剤の存在下に
反応させることによつて製造したポリウレタンフ
ォームであつて、該イソシアネート末端ポリア
ミンは、オルトクロルアニリン対アニリンのモル比
が2:1乃至4:1であり、全アミン対ホルムアル
デヒドのモル比が1.8:1乃至2:1のアニリ
ン、オルトクロルアニリン及びホルムアルデヒド
からなる混合物の縮合反応生成物を化学量論的に
過剰量のポリイソシアネートと80~200℃で
反応せしめることによつて得られたビウレットポ
リイソシアネートであることを特徴とする上記の
ポリウレタンフォーム。

3. 【発明の詳細な説明】

本発明はポリウレタンフォームに関するもので
ある。

過去、ポリオール及びポリイソシアネートを反
応させることによるポリウレタンの製造法は公知
である。この反応を発泡剤の存在下に行なえばフ
ォームを製造することができる。

この方法で製造したフォームは、一般に満足さ
れてきたが、ある種の分野における改良の必要性
が依然残っている。例えばしばしばフォームを鉄
道の扉裏付き車で輸送するが、この場合その容積
が大きいことと関連して多くの空間が必要である。
輸送中に圧縮し、その目的地で元の大きさ及び形
に戻すことができるフォームは、勿論輸送に必要
な空間が少なく且つ同一の輸送時間内で多量のもの
を輸送できるから改良されたことになるであろう。

更にポリウレタンフォームを製造する場合、究
極的な物理性は数日間までの必要な期間後ゆつく
りと発現して完結するから品質の基準化は困難で
あつた。この結果、問題の迅速な把握及び修正は

BEST AVAILABLE COPY

行ないえなかつた。その理由は事案解決すべき問題があるかどうかを決定するのに場合によつては約6、7日間必要であつたからである。

即ち、輸送のために容易に圧縮でき且つ必要な場合に品質の落準化法を迅速に適用しうるポリウレタンフォームが要求されている。しかしこのフォームはいずれか他の性質に關して欠点があつてはならない。

本発明によれば、活性水素を含有する有機化合物と反応させた場合望ましいポリウレタンフォームを生成するビウレットポリイソシアネートが見られた。更に同一のビウレットポリイソシアネートと反応させることにより弾性体、コーティング及び接着剤を製造することも本発明の範囲内に包含される。

好ましくはジビウレットである上記のビウレットポリイソシアネートは、本発明で特定する立体

よい。好適な有機ポリイソシアネートは、 $C_6 \sim C_{12}$ 、芳香族、 $C_6 \sim C_{12}$ 、脂肪族及び $C_6 \sim C_{12}$ 、脂環族である。

特に芳香族ジイソシアネート例えばトルエンジイソシアネートは非常に好適である。これはトルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート及びそれらの混合物を含む。

反応自体に關して言えば、上記の立体障害を有するアミン基各当量あたり少くとも2モルのジイソシアネートが存在する。反応温度は高温であり、約80~200℃、好ましくは130~180℃の範囲であるべきである。圧力は好ましくは常圧であるが、加圧も使用しうる。反応は一般に成分、その溶媒、溶剤及び用いる装置に依存して最高約24時間で起こる。

次いで得られるビウレットをフォームに成形す

特開 昭53-27694 (2)

障害を有するポリアミンと過剰量のポリイソシアネート例えばジイソシアネートを反応させることによつて製造される。そして本発明で特定する立体障害を有するポリアミンは、o-クロルアニリン及びアニリン(アニリン1モル当りo-クロルアニリン約2~4モル)の混合物をホルムアルデヒドと縮合させ、この時全アミンはホルムアルデヒド1モル当り1.3~2.0モルで使用するることによつて製造されるものである。ヘーシエル

(Hoeschale)の米国特許第3,563,906号は、このような混合アミン縮合生成物の製造に關して詳細に記述しており、本明細書において参考文献として引用される。芳香族核には、イソシアネート及びアミノ基に対して不活性である残りの置換基が存在してもよい。

本発明で使用しうるジイソシアネートは、芳香族、脂肪族又は脂環族ジイソシアネートであつて

る場合には、水又はトリクロルフルオルメタンの如き発泡剤の存在下にチエレヴィチノフ

(Zerewitinoff)法によつて決定される如き活性水素を含有する適当な有機化合物と反応させる。この方法によれば上述した望ましい性質を有する軟質フォームを製造することができる。

本発明においては、本発明で特定した前述の立体障害を有するポリアミンを、ポリイソシアネートと反応させてビウレットポリイソシアネートを製造する。ここに本明細書はジイソシアネートに關して記述するが、それはポリイソシアネートの単なる代表例であり、3個又はそれ以上のイソシアネート基を含有するポリイソシアネート並びにジイソシアネートも包含されているということを強調すべきである。概述すると使用しうる有機ジイソシアネートは炭素数8~25の芳香族ジイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ジイソシア

特開 昭53-27694 (3)

ネット及び炭素数5～25の脂環族ジイソシアネートとして定義しうる。特に好適な脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートは、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-及び1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、メチレン-ビス(4-シクロヘキシルジイソシアネート)、1, 8-及び1, 4-キシレンジイソシアネートを含む。これらのうちで1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びメチレン-ビス(4-シクロヘキシルジイソシアネート)が好適である。

芳香族ジイソシアネートが好適である。これらのジイソシアネートの代表例はトリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート及びそれらの混合物例えば少くとも50%の2, 4-異性体を含有する混合物である。

アミン基1当量当たり少くとも2モルのポリイソシアネート、好ましくは8～20モルのジイソシアネートを使用する。

反応は約80～200℃、好ましくは約180～180℃の温度で起こりうる。反応は普通常圧で行なうが、低沸点反応物又は溶媒の存在で必要ならば加圧下に行なつてもよい。常圧が非常に好適である。しかしながら、この方法では最初に生成する不溶性なジウレアが可溶性のジビウレットに転換するから高温の使用は必要である。然しながらこれは単に理論を述べたものであり、本発明はいずれの理論によつても束縛される意図はないということが理解されるべきである。

反応速度は用いる反応装置の種類及び温度並びに出発物質及びその濃度と共に変わるから、反応を完結するために必要な時間を正確にすることは困難である。バッチ式反応では、普通1～24時

他の代表的な芳香族ジイソシアネートは、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1, 8-及び1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ビス(4-イソシアナトベンジル)-フェニルイソシアネート及び関連するポリアリールポリイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート及びそれらの混合物を言ふ。このジイソシアネートはアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ又はカルボアルコキシ基で置換されていてもよい。2, 4-及び2, 6-トリレンジイソシアネートは特に好適である。4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)も好適である。

上述のすべてのイソシアネートは精製物又は粗製物(即ち未蒸留物)のいずれでも使用することができる。

反応物の比に関して言えば、立体障害されたア

ミン基1当量では1時間以下の反応時間でもよい。反応の進行は反応物のイソシアネート基含量を測定することによつて追跡することができる。イソシアネート基2当量はアミン1当量と反応する。

反応を行なう場合、所望により溶媒を用いてもよい。勿論溶媒はイソシアネート及びアミン基に対して不活性でなければならない。更に低沸点溶媒を用いる場合、反応を完結させるために必要な温度では耐圧反応器を用いることが必要かも知れない。適当な溶媒は、ベンゼン、キシレン、o-ジクロロベンゼン、1, 2, 5-トリクロロベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジブチルフタレートなどである。

ビウレットポリイソシアネートは、普通その製造に過剰量で用いるジイソシアネート中の溶液又はスラリーとして得られる。それらはそのまま

特開昭53-27694(4)

用いても、逕過によつて分離してもよい。それらはヘキサンの如き脂肪族炭化水素の添加によつて溶液から沈殿させ、逕別することができる。ビウレットポリイソシアネートを十分過剰量のジイソシアネートの存在下に製造すれば、室温で安定なビウレットポリイソシアネートの溶液が得られ、特に有利である。そのような溶液は、フォーム及び弾性体の製造に特に有用である。

ビウレットポリイソシアネートは低粘度で認めうる固体を含まない溶液を与える低分子無物質である。それらはポリアミン及びジイソシアネートから製造した時殆んど無色又は淡こぼく色である。このことは、一般にジアミンがジイソシアネートと反応した時不満足な生成物を与えるという従来法を考えると驚くべきことである。

得られるビウレットポリイソシアネートは、ゼレグイチノッフ法によつて決定される如き活性水

素を含有する有機化合物と反応させてポリウレタン及び他のイソシアネート反応生成物を製造するために用いることができる。少くとも2つの含活性水素基を含有する適当な有機化合物はいずれでも用いることができる。一般的に言つてアルコール性基を有する化合物は特に好適である。その理由は、それらが容易に入手でき且つフェノール型の水酸基よりも強いウレタン結合を与えるからである。更に、 NH_2 、 NH 、 $COOH$ 、 SH 基などを含有する化合物は種々の公知の種類 of イソシアネート反応生成物を製造するために用いることができる。イソシアネートと反応する活性水素含有基を少くとも2個含有する適当な種類の有機化合物の例は、ポリエステル、ポリオール、多価ポリアルキレンエーテルアルコール、多価ポリチオエーテルアルコール、ポリアセタール、アルカン、アルケン及びアルキンジオール、トリオール、テトロールな

どを含む脂肪族ポリオール、2個又はそれ以上の-SH基を有するアルカン、アルケン及びアルキンチオールを含む脂肪族チオール、芳香族、脂肪族及びヘテロ環族ジアミン、トリアミン、テトラミンなどを含むポリアミン、並びにそれらの混合物である。これらの種々の範ちゆうに入る化合物のリストは米国特許第3,201,872号に開示されている。この特許は本明細書において参考文献として引用される。

ビウレットポリイソシアネートの好ましい反応は、特に過剰に加えたイソシアネート中の溶液の形態において、2〜8個の水酸基を含有し且つ約100〜8000の当量重量を有するポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールと発泡剤の存在下において行なう反応であり、これにより硬質、半硬質及び軟質フォームを与える。フォームの製造にはプレポリマー、半プレポリマー及

びワンショット法を用いることができる。一般にワンショット法が好適である。

本発明のビウレットポリイソシアネートと高分子量のポリエーテルポリオールとの発泡剤の存在下における特に好適な反応は軟質のポリウレタンフォームを与える。このポリオールは好ましくは約3000〜8000、最も好ましくは約4000〜6500の数平均分子量を有する。好適な重合体ポリオールは、ポリアルキレンエーテルグリコールもしくはトリオール又はそれらの混合物である。この種のポリエーテルポリオールは、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどと、多価アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン又はそれらの混合物との反応によつて製造できる。活性化された又はバランスのとれ

特開 昭53-27694 (B)

た (balanced) ポリオールも使用できる。活性化されたポリオールはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの如きアルキレンオキシドの混合物から製造され、バランスのとれたポリオールは2個又はそれ以上の異なるポリ(オキシアルキレン)ブロックを含有するブロック共重合体が得られるように異なるアルキレンオキシドを別々に反応させることによつて製造される。末端ブロックがエチレンオキシドに由来するバランスのとれたポリオールは特に好ましいものであり、これは取られたもののエチレンオキシドで末端処理されたポリオールである。そのようなポリオールは少くともいくつかの第一水酸基を含有し、従つてポリオールの反応性が增加する。

本発明の好適な組成物をポリオール及びビウレットポリイソシアネートの反応中にフォームに膨張させるために用いる発泡剤は、技術的に十分公

知の技法に従つて用いることができる。適当な発泡剤は水及びハロゲン化炭化水素例えばトリクロルフルオルメタン及びメチレンクロリドである。フォームの密度は発泡剤の割合に従つて変えることができる。好適な発泡剤はその簡便さ及び入手しやすさに基づいて水である。一般にポリオール100部当り約2〜5重量部の水を用いる。しかしながら期待するフォームの密度に応じてこれ以上の又は以下の量の水を用いることができる。

触媒は普通水が発泡剤である場合イソシアネート-ポリオール反応及び水-イソシアネート反応を促進するために用いる。この場合第三アミン及び普通有機錫触媒例えばジブチル錫ジラウレート及びオクタン酸錫の如き通常の有機錫触媒を用いることができる。触媒は一般に重合体ポリオール100部当り約0.01〜2.0部の量で用いられる。

本発明のフォームの製造に使用しうる他の物質は、同業者には明らかであるが安定剤、顔料、充填剤、離燃剤及び増粘剤を含む。

代表的な安定剤は、例えばスルホン化ひまし油及びポリジメチルシロキサンの如きシリコンである。時にブロック共重合体のシリコンを少量で用いることが望ましい。

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、平板形又は特別な成形体のいずれかに製造できる。即ちそれらは家具又は自動車の座席材料として用いることができる。他の自動車用の用途、例えば安全枕、計器パネル及び弾性体バンパーはこれらのフォームの重要な用途を形成する。

本発明のビウレットポリイソシアネート組成物から硬質フォームを製造したい場合には、オキシプロピル化ポリオールによつて製造される高官能性のポリエーテルポリオールを用いるべきである。

そのようなポリオールは、サクロース、ソルビトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、又はその混合物を含む。そのようなポリオールは普通100〜140の当量重量を有する。硬質フォームを製造する場合、最も好適な発泡剤はフレンジ[®]である。通常、水及びイソシアネートの反応によつてその場で生成する二酸化炭素を用いてもよい。本発明のイソシアネートを用いるポリウレタン硬質フォームの製造に使用しうる原料及び技法の詳細な説明は、サウンダーズ (Saunders) 及びフリッシュ (Frisch) の "High Polymer"、第XI巻、ポリウレタン: Chemistry and Technology、インターサイエンス出版社 (Interscience Publishers, New York)、第VIII節 "硬質フォーム" で行なわれている。この節は本明細書の参考文献として

引用される。

本発明の発泡フォームの重要な用途は、冷蔵庫の断熱材及び船舶の浮きを含む。

本発明のビウレットポリイソシアネートは、ポリウレタン弾性体の製造にも有用である。イソシアネート末端のプレポリマーは、分子重約 300 ~ 3000 のポリエーテル又はポリエステルグリコール及びビウレットポリイソシアネートのジイソシアネート溶液から容易に製造される。得られるプレポリマーは低分子のポリオール又はポリアミンの如き硬化剤で有用な弾性体に硬化させることができる。硬化剤の例は、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、メチレンビス(2-クロロアニリン)及びメチレンジアニリンを含む。ポリウレタン弾性体の材料及び技法に関する詳細を記載は、サウンダース及びフリッツの "High Polymer" 第 XII 巻、ポリウレタン、

部及びパーセントは断らない限り重量によるものとする。

実施例

ビウレットポリイソシアネートの製造

オルトクロルアニリン 88.25 部、アニリン 9.8 部、97% 硫酸 44.5 部及び水 65.0 部のスラリーに 8.7% 水性ホルムアルデヒド 186.5 部を 50℃ で添加することにより立体障害を有するポリアミンを製造した。80 分以内に温度を 85℃ に上昇させ、この温度に 1 時間保った。次いでこの物体を 52.6% の水酸化ナトリウムで中和した。次いで有機相を分離し、熱水で洗浄した。得られたポリアミンを減圧下に蒸留することにより乾燥した。

110℃ に加熱した 2,4-/2,6-トリレンジイソシアネート 80/20 混合物の 294.0 g に、上記の如くにして得られた立体障害ポリア

特開 昭53-27694 (6)
Chemistry and Technology、第 2 部、インターサイエンス出版社、第 IX 節 "弾性体" において行われている。この節は参考文献として引用される。

ビウレットポリイソシアネートからはその過剰なイソシアネート中溶液又は有機溶媒中溶液の形で、或いは分離された固体としてコーティングを製造することもできる。この場合被着は勿論過剰のジイソシアネートを含有していない。1 部の水添熱硬化性コーティング及び 2 部のコーティングの双方は通常の方法で製造することができる。純粋なビウレットの取り扱い、不活性な溶媒に溶解することによつて簡単となる。上述のサウンダース及びフリッツの第 10 節は詳細なコーティング製造法を言っている。この節は参考文献として引用される。

次の実施例は本発明を更に説明する。実施例中

ミンの 28.8 g を攪拌しながら 80 秒かけて添加した。ポリアミンの添加開始後約 10 秒以内にシ尿素沈殿の生成が観察された。このシ尿素は得られる発熱が反応媒体を 140 ~ 150℃ に昇温するにつれて消失した。この時点でシ尿素は過剰のトリレンジイソシアネートに溶解しているジビウレットに転位した。

すべての固体物質が約 80 分間で消失した後、反応物体を室温まで冷却させた。反応物体のイソシアネート含量は 4.01% であった。

ポリウレタンフォームの製造

上記の如くにして製造したビウレットポリイソシアネートを用いて次の方法により高弾性フォームを製造した。

市販の発泡剤中において次の流れを連続的に混合した。

流れ 1 (温度 ~ 27℃)

本実施例のビウレットポリイソシアネート

40.6部

流れ2 (温度 $\sim 27^{\circ}\text{C}$)

エチレンオキシドで末端処理
されたトリメチロールプロパン
に達づき、エチレンオキシド/
プロピレンオキシド比が12/
88 \sim 15/85であり、数
平均分子量が約4700である
ポリオキシプロピレントリオール

80部

平均分子量約5000のポリ
エーテルポリオール中でアク
リロニトリル及びスチレンを
共重合させることで製造した
グラフト重合体約20重量%
及びポリオール80重量%を
含有するグラフト重合体/ポ
リオール (水酸基数約28)

20部

ポリジメチルシロキサン系 -
5センチストークス級

0.01部

ジブチル錫シラウレート

0.005部

水

2.8部

ジプロピレングリコール2部
に溶解したトリエチレンジア
ミン

0.4部

特開 昭53-27694 (7)

ビス (N,N-ジメチルアミノ
エテル) エーテル 0.4部

フォーム混合機を出る物質を38.1 \times 38.1 \times

11.4 cmのアルミニウム型に入れ、型を密閉し、

発泡中に発生する圧力下に発泡させた。8 \sim 10

分後フォームを型から取り出し、ロール中に通過

させて存在するすべての独立気泡を破滅した。次

いでフォームを120 $^{\circ}\text{C}$ で80分間硬化させ、3日後約25 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、試験に供した。

このフォームからASTM D-1564法に

よって得られた代表的な性質は次の通りである。

全体としての密度、 kg/m^3 44.9

中心密度、 kg/m^3 88.4

破断強度、 kg/cm^2 1.06

破断伸張、% 120

引き抜き強度 0.21

5時間、121 $^{\circ}\text{C}$ 、100%RHで、
熟成後の50%圧縮率、%

2.8

90%圧縮率、%

6

65%たわみでのILD、 $\text{kg}/828\text{cm}$

46.7

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・
ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁護士 小田島 平 吉

外1名